



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 41 804 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
H 01 B 1/06
H 05 K 3/00

⑦① Aktenzeichen: 198 41 804.3
⑦② Anmeldetag: 12. 9. 1998
⑦③ Offenlegungstag: 16. 3. 2000

DE 198 41 804 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Heuer, Helmut Werner, Dipl.-Chem. Dr., 47829
Krefeld, DE; Jonas, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 52066
Aachen, DE; Wehrmann, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.,
47800 Krefeld, DE; Pielartzik, Harald, Dipl.-Chem.
Dr., 47800 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Leiterbahnen aus Polyalkylendioxythiophen
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung
von Substanzen, wie Papier oder Kunststoff-Folien mit of-
fenen, elektrisch leitfähigen Strukturen durch Tinten-
strahlendruckern. Zum Bedrucken wird eine Polymerlösung
aus wasserdispergierbaren Polyalkylendioxythiophenen
verwendet.

DE 198 41 804 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wie Papier oder Kunststoff-Folien mit offenen, elektrisch leitfähigen Strukturen durch Tintenstrahldrucken. Zum Bedrucken wird eine Polymerlösung aus wasserdispergierbaren Polyalkylendioxythiophenen verwendet.

Allgemein bekannte Substrate mit einer elektrisch leitfähigen Struktur sind Platinen für elektrische Schaltungen. Platinen bestehen aus einem starren oder flexiblen Kunststoffsubstrat, auf das Leiterbahnen aus Kupfer aufgebracht wurden. Das Aufbringen der Kupferbahnen erfolgt durch Fotodruck oder durch Siebdruck.

Beim Photodruck nach dem Positiv-Verfahren wird zunächst ganzflächig Kupfer auf das Substrat aufgebracht. Auf das Kupfer wird ganzflächig Photoresist verteilt. Das Photoresist wird durch eine Maske an den Stellen belichtet, an denen Leiterbahnen verlaufen sollen. Durch die Belichtung härtet das Photoresist aus. Bei der anschließenden Entwicklung werden die nicht ausgehärteten Photoresist-Bereiche entfernt. Das nunmehr freiliegende Kupfer wird im nächsten Schritt weggeätzt. Nach Entfernen des ausgehärteten Photoresists (Strippen) sind nur noch die gewünschten Kupfer-Leiterbahnen vorhanden.

Beim Siebdruck-Verfahren wird auf ein ganzflächig mit Kupfer bedecktes Substrat ein Bild der gewünschten Leiterstruktur als Ätzschutz aufgedruckt. Beim anschließenden Ätzen wird das Kupfer zwischen den gewünschten Leiterbahnen weggeätzt und anschließend der Ätzschutz entfernt.

Bei der direkten Beschichtung von nichtleitenden Trägern mit einer Metallaufgabe kann es zu Problemen bei der Haftung des Metalls auf dem Träger kommen. In diesem Fall kann eine Siebdruckpaste auf Basis eines elektrisch leitfähigen Polymers eine gute Verbindung zwischen Träger und Auflage herstellen. Die Leiterbahnstrukturen aus dem Polymer werden z. B. durch Siebdruck auf ein nicht leitendes Substrat aufgedruckt und anschließend chemisch verkupfert (DE 36 25 587, DE 36 27 256).

Die Verwendung von elektrisch leitfähigen Polymeren als elektrisch leitfähige Struktur auf Substraten ist auch im Zusammenhang mit Elektrolumineszenz-Anzeigen auf Polymerbasis bekannt (Science, 17 October 1997, p. 383). Zum Aufbringen der elektrisch leitfähigen Polymere wurde eine Lösung aus den Polymeren in die Patrone eines Tintenstrahldruckers gefüllt und mit dem Drucker auf das Substrat gedruckt. Ein großes Problem bei diesem Verfahren lag darin, daß das organische Lösungsmittel für die Polymere, in der Regel ein halogenierter Kohlenwasserstoff oder Tetrahydrofuran, den Kunststoff der Druckerpatrone angriff durch Anlösen oder Anquellen.

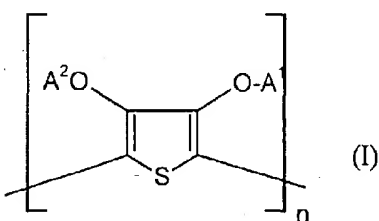
Um diesen Nachteil zu umgehen wurden von Y. Yang und J. Bharathan (Science, Vol. 279, 20 February 1998) ein wasserlösliches Polymer aus der Verbindungsklasse der Polythiophene verwendet. Durch diese wasserlöslichen Polymere werden die Druckerpatronen nicht angegriffen. Da Strukturen von wasserlöslichen Polymeren sich auch durch die Luftfeuchtigkeit verändern, sind sie nur geeignet, wenn sie nach Entfernen der Wasseranteile in einem Temperaturschritt keinen weiteren Kontakt zu Wasser haben. Bei Lumineszenz-Anzeigen auf Polymer-Basis stellt diese Bedingung kein Problem dar, da leitfähige Strukturen nach dem Entfernen des Wassers und nach einer eventuellen weiteren Bearbeitung unter Inertbedingungen komplett luftdicht verkapselt werden. Für offene, das heißt der Umgebungsluft ausgesetzte, Leiterbahnstrukturen sind die wasserlöslichen Polythiophene jedoch nicht geeignet.

Aufgabe der Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung von offenen elektrisch leitfähigen Strukturen auf Substraten zu finden, das einfacher und schneller durchzuführen ist, als die bekannten Verfahren der Strukturierung mit Kupfer-Leiterbahnen und zu stabilen Leiterbahnstrukturen unter Normalbedingungen führt.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die leitfähigen Strukturen mit einem Tintenstrahldrucker, in dessen Patrone sich eine wässrige Dispersion von Polyalkylendioxythiophenen mit einem geeigneten Polyanion als Gegenanion befindet, auf ein Substrat gedruckt werden.

Als Substrat kann Papier oder Kunststoffolie verwendet werden.

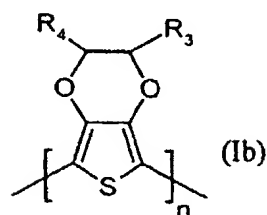
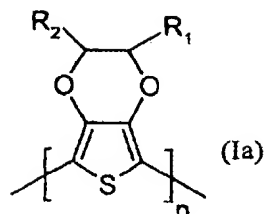
Die Polyalkylendioxythiophene sind kationisch geladen und aus Struktureinheiten der Formel (I)



aufgebaut, in der

A¹ und A² unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl bilden, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000 vorzugsweise 5 bis 5000 steht, in Gegenwart von Polyanionen.

Bevorzugte kationische Polyalkylendioxythiophene sind aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut



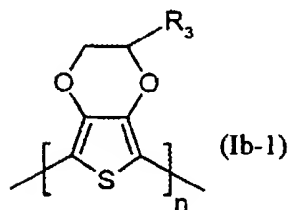
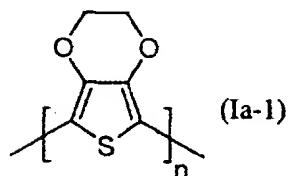
worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -, insbesondere (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, vorzugsweise (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C_7-C_{15}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C_1-C_{18}) -Alkyloxy, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n - oder iso-Propoxy, oder (C_2-C_{18}) -Alkyloxyester steht und

R_3 , R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, aber nicht beide gleichzeitig, mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -, insbesondere (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, vorzugsweise (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C_7-C_{15}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C_1-C_{18}) -Alkyloxy, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n - oder iso-Propoxy oder (C_2-C_{18}) -Alkyloxyester steht.

n für eine Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht.

Besonders bevorzugt sind kationische oder neutrale Polyalkylendioxythiophene der Formeln (Ia-1) und/oder Ib-1)



worin

R_3 die obengenannte Bedeutung hat und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol sein.

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure (PSS) als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z. B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z. B. Houben Weyl. Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u. f.).

Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polyalkylendioxythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien

Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Im Falle der Formel (Ib-1) tragen die Polyalkylendioxythiophene positive und negative Ladung in der Struktureinheit.

Die Herstellung der Polyalkylendioxythiophene ist beispielsweise in EP-A 0 440 957 (= US-A 5 300 575) beschrieben. Die Polyalkylendioxythiophene werden durch oxidative Polymerisation hergestellt. Dadurch erhalten sie positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind.

Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß offene, elektrisch leitfähige Strukturen in vergleichbarer Qualität wie die bekannten Kupfer-Leiterbahnen auf Platinen hergestellt werden können, aber in wenigen, einfach durchführbaren Verfahrensschritten. Zur Herstellung genügt ein Tintenstrahl drucker mit entsprechend präparierter Drucker-Patrone und ein Computer zur Ansteuerung des Druckers. Die gewünschte Leiterbahnstruktur kann am Bildschirm des Computers entworfen und sofort auf ein geeignetes Substrat ausgedruckt werden.

Das wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophen ist nicht wasserlöslich und bildet eine langzeitstabile, leitfähige Struktur auch unter Normalbedingungen.

Figuren und Beispiele

Die Abbildungen zeigen:

Fig. 1 Mit Poly-(3,4-ethyldioxy-thiophen)(PEDT) und Polystyrolsulfonat (PSS) auf Papier gedruckte Bayer-Kreuze.

Fig. 2 Mit PEDT/PSS auf Papier gedrucktes Leiterbahnschemata.

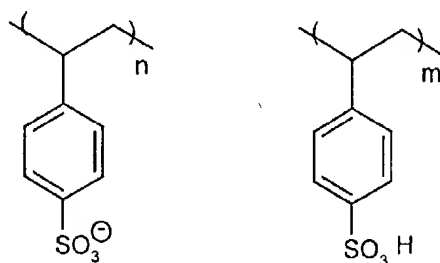
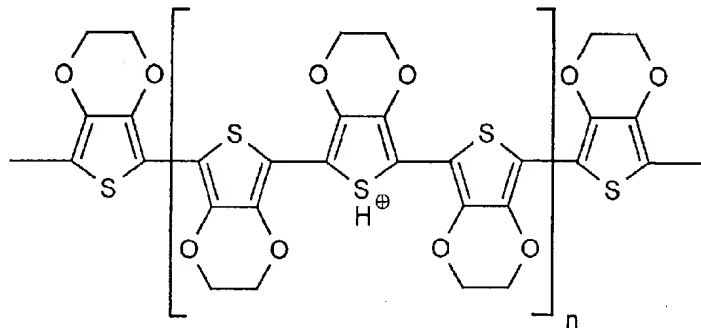
Fig. 3 Mit PEDT/PSS auf Polyethylenterephthalat (PET)-Folie gedrucktes Leiterbahnschema.

Herstellung der 3,4-Polyethyldioxythiophen-Dispersion

20 g freie Polystyrolsulfonsäure (Mn ca. 40 000), 21,4 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat wurden unter Rühren in 2000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 8,0 g 3,4-Ethyldioxythiophen zugegeben. Die Dispersion wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 g Anionenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit MP 62) und 100 g Kationenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit S 100), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.

Die Ionenaustauscher wurden durch Filtration über ein Polyacrylnitrilgewebe mit 50 µm Porengröße entfernt. Es entstand eine gebrauchsfertige Dispersion von 3,4-Polyethyldioxythiophen (PEDT) mit Polystyrolsulfonat (PSS) als Gegenanion (siehe II) mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-%.

Die Dispersion ließ sich leicht durch ein 0,45 µm Filter filtrieren und wurde nach der Filtration zur Herstellung der Farben für den Tintenstrahl drucker verwendet.



(II)

Catalyst = Katalysator

Solvent = Lösung

Beispiel 2

Die wässrige Dispersion des PEDT/PSS gemäß (II) aus Beispiel 1 wurde in eine leere Tintenstrahl-Drucker-Patrone zum HP-Desk-Jet PLUS (Fa. Hewlett-Packard) Tintenstrahlendrucker gefüllt. Die nach dem Aufschneiden gut gereinigte Patrone wurde nach der Befüllung mit der PEDT/PSS-Dispersion gemäß (II) wieder mit einem Polyethylen-Schmelzkleber der Fa. Henkel dicht verschlossen. Eine so aufbereitete Tintenstrahl-Drucker-Patrone wurde in den Tintenstrahlendrucker HP-Desk-Jet PLUS eingesetzt und diente als Reservoir der Druckflüssigkeit für das Aufbringen der PEDT/PSS-Dispersion nach Ansteuerung des Druckers durch einen Computer. Mit Hilfe eines herkömmlichen Software-Programms wurde ein zu druckendes Muster auf dem Computer entworfen. Gewählt wurde eine Abbildung aus drei untereinanderstehenden Bayer-Kreuzen (Fig. 1). Diese Abbildung wurde computergesteuert auf Papier gedruckt. Man erhielt die drei untereinanderstehenden Bayer-Kreuze aus leitfähigem PEDT/PSS, das eine blaue Eigenfärbung aufwies, auf Papier gedruckt.

Beispiel 3

Es wurde analog zu Beispiel 2 vorgegangen und nur anstelle des Papiers eine 0,1 mm dicke Polyethylenterephthalat (PET)-Folie mit den Bayer-Kreuzen bedruckt.

Beispiel 4

Es wurde analog zu Beispiel 2 vorgegangen, außer daß als Muster mit dem Layout-Software-Programm EAGLE ein Ausschnitt für eine Platine entworfen wurde (Fig. 2).

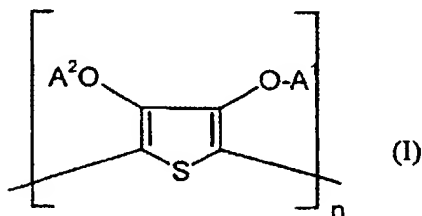
Dieses Leiterbahnmuster wurde wie unter Beispiel 3 auf Papier mit PEDT/PSS gedruckt.

Beispiel 5

Analog zu Beispielen 4 wurde das Leiterbahnschema aus Fig. 3 auf eine 0,1 mm dicke PET-Folie gedruckt. Mit Hilfe eines Durchgangsprüfers wurde die elektrische Leitfähigkeit der abgedruckten Leiterbahnen nachgewiesen.

Patentansprüche

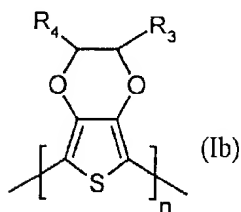
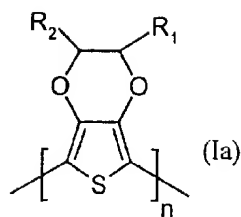
1. Verfahren zur Herstellung von offenen elektrisch leitfähigen Strukturen auf Substraten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leitfähigen Strukturen mit einem Tintenstrahlendrucker, in dessen Patrone sich eine wässrige Dispersion von Polyalkylendioxythiophenen mit einem geeigneten Polyanion als Gegenanion befindet, auf die Substrate gedruckt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylendioxythiophenen kationisch geladenen sind und aus Struktureinheiten der Formel (I)



aufgebaut sind, in der

A¹ und A² unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl bilden, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000 vorzugsweise 5 bis 5000 steht, in Gegenwart von Polyanionen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polyalkylendioxythiophene aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut sind,

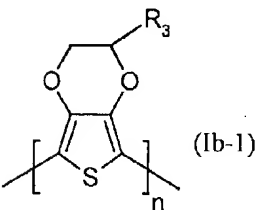
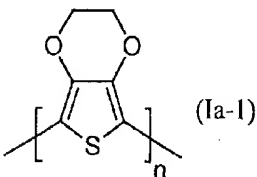


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -, insbesondere (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, vorzugsweise (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C_1-C_{18}) -Alkyloxy, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, oder (C_2-C_{18}) -Alkyloxyester steht und

R_3 , R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, aber nicht beide gleichzeitig, mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -, insbesondere (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, vorzugsweise (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C_1-C_{18}) -Alkyloxy, vorzugsweise (C_1-C_{10}) -Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder (C_2-C_{18}) -Alkyloxyester steht und n für eine Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polyalkylendioxythiophene aus Struktureinheiten der Formel (Ia-1) und/oder (Ib-1)



worin

R_3 die obengenannte Bedeutung hat und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht und als

Polyanionen die Anionen von polymeren Carbonsäuren und/oder polymere Sulfonsäuren dienen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen